

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-069232

(43)Date of publication of application : 25.04.1983

(51)Int.Cl.

C08J 3/20
// C08F220/60

(21)Application number : 56-168325

(71)Applicant : OTSUKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 20.10.1981

(72)Inventor : KUME HIDETOSHI
KOBAYASHI MASAHIRO

(54) PRODUCTION OF POROUS, EASILY SOLUBLE ACRYLIC ACID HYDRAZIDE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the titled polymer, by extruding an aqueous solution prepared by adding a water-soluble alcohol and a water-soluble inorganic alkaline earth metal salt to an aqueous solution containing a specified polymer through an orifice into a low-temperature, water-soluble alcohol.

CONSTITUTION: The titled polymer is produced by extruding a uniformly extrudable solution obtained by dissolving a water-soluble alcohol and a water-soluble inorganic alkaline earth metal salt in an aqueous solution containing an acrylic acid hydrazide polymer represented by the formula, wherein X is H or CH₃, A is a monomer unit selected from the group consisting of (meth) acrylamide, (meth) acrylate esters or their hydrolyzate (inorganic salts), B is a monomer unit other than A, copolymerizable with (meth) acrylamide or (meth) acrylate ester and l, m and n are numbers satisfying the relationships: 0mol% < l ≤ 100mol% and l+m+n=100mol%, through an orifice into a water-soluble alcohol at a temperature below its solidification point, thereby forming a solid product and separating and drying the product. This product is useful as a coagulant, a heavy metal-adsorbing agent or the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—69232

⑤ Int. Cl.³
C 08 J 3/20
// C 08 F 220/60

識別記号

庁内整理番号
7180—4F
7308—4J

⑬ 公開 昭和58年(1983)4月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 多孔性で溶解性の良好なアルカリ酸ヒドラジ
ド系高分子化合物の製造法

① 特 願 昭56—168325

② 出 願 昭56(1981)10月20日

⑦ 発 明 者 久米秀俊
徳島市川内町加賀須野463番地
大塚化学薬品株式会社徳島工場

内

⑧ 発 明 者 小林正弘
徳島市川内町加賀須野463番地
大塚化学薬品株式会社徳島工場
内

⑪ 出 願 人 大塚化学薬品株式会社
大阪市東区豊後町10番地

⑫ 代 理 人 弁理士 朝日奈宗太

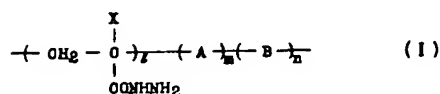
明 細 書

1 発明の名称

多孔性で溶解性の良好なアクリル酸ヒドラジ
ド系高分子化合物の製造法

2 特許請求の範囲

1 一般式 (I) :



(式中、X は水素原子またはメチル基を表わし、A はアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、それらの加水分解生成物およびそれらの加水分解生成物無機塩よりなる群から選ばれたモノマー単位を表わし、B はアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルと共重合可能な A 以

外のモノマー単位を表わし、 m 、 n および p は
0 モル% < $m \leq 100$ モル%

 $m + n + p = 100$ モル%

の関係にある) で表わされるアクリル酸ヒドラジド系高分子化合物を含有する水性液に、水溶性アルコールと水溶性アルカリ土類金属無機塩とを添加し溶解してえられる押出均一溶液を、その固化温度よりも低い温度の水溶性アルコール中に、細口を通じて押出して固化させることを特徴とし、そののち固化物を分離、乾燥することよりなる多孔性で溶解性の良好なアクリル酸ヒドラジド系高分子化合物の製造法。

2 押出均一溶液中の水溶性アルコールの重量を P とし、アクリル酸ヒドラジド系高分子化合物がもはや該水溶性アルコールに溶解しなくなるときの水溶性アルコールの限界重量を Q としたとき、 $Q > P \geq \frac{1}{4}Q$ となる範囲の重量で水溶性アルコールが用いられる特許請求の範囲第 1 項記載の製造法。

3 前記水溶性アルコールがメタノールである特許請求の範囲第1項または第2項記載の製造法。

4 前記水溶性アルカリ土類金属無機塩がアルカリ土類金属のハロゲン化物である特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明は多孔性で溶解性の良好なアクリル酸ヒドラジド系高分子化合物の製造法に関する。

高分子鎖中にアクリル酸ヒドラジド単位を含有する水溶性ポリマーはそのヒドラジド基の活性に起因するものと考えられる種々の特性を有する機能性高分子および反応性高分子として知られており、製紙用薬剤、凝集剤、結合剤、カルボニル吸着剤または重金属イオン吸着剤などとして有用である。

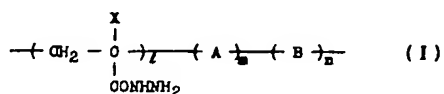
かかる水溶性ポリマーは使用に際して固形の状態で水、水分散液、水性スラリー、水溶液な

未だ実用上の問題を残しており、最良の方法とはいえない。

本発明者らは、かかる現状に鑑み溶解性の良好なアクリル酸ヒドラジド系高分子化合物の製造法を提供すべく鋭意研究を重ねた結果、アクリル酸ヒドラジド系高分子化合物の水溶性に、水溶性アルコールと水溶性アルカリ土類金属無機塩とを添加し混合したのち、えられる溶液をその固化温度よりも低い温度の水溶性アルコール中に、細口を通して押出すことにより、多孔性で溶解性のすぐれたアクリル酸ヒドラジド系高分子化合物がえられることを見出し、本発明を完成するにいたつた。

すなわち本発明は、

一般式(I)：



(式中、Xは水素原子またはメチル基を表わし、

特開昭58-69232(2)

どに添加される。水溶液の状態でそれらに添加することも可能ではあるが、アクリル酸ヒドラジド系高分子化合物は固形の乾燥物とせず、たとえば反応液などの水性液のままに放置しておくで数日～数十日でゲル化して溶解性が殆んど失われ、使用に供することができなくなる。また反応液のばあい、ヒドラジンヒドラートなどの未反応原料を回収されない状態であるため、安全性および経済性に問題が生ずる。

アクリル酸ヒドラジド系高分子化合物は通常水溶液中で製造される。その水溶液から該高分子化合物を分離する方法は種々検討されてきており、たとえば特開昭55-144004号公報には経済的かつ効果的に粉末として分離する方法が開示されている。しかし、その方法によつてえられる粉末はふたたび水中に溶解せしめようとするばあい、たとえば一度に水中に添加すると塊状になり、表面のみが水に濡れ内部が粉末状のままのいわゆるまま粉状で水中に分散するため完全に溶解させることができないばあいがあり、

Aはアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、それらの加水分解生成物およびそれらの加水分解生成物無機塩よりなる群から選ばれたモノマー単位を表わし、Bはアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルと共重合可能なA以外のモノマー単位を表わし、m、nおよびpは

$$0 \text{ モル\%} < m \leq 100 \text{ モル\%}$$

$$m+n+p=100 \text{ モル\%}$$

の関係にある)で表わされるアクリル酸ヒドラジド系高分子化合物(以下、AHポリマーという)を含有する水性液に、水溶性アルコールと水溶性アルカリ土類金属無機塩とを添加し溶解してえられる溶液(以下、押出均一溶液という)をその固化温度よりも低い温度の水溶性アルコール中に、細口を通じて押出し、固化させることを特徴とし、そののち固化物を分離、乾燥することよりなる多孔性で溶解性の良好なAHポリマーの製造法に関する。

特開昭58-69232(3)

本発明に用いる AH ポリマーはブロック型、交互型またはランダム型のいずれの重合形態のポリマーでもよい。これらの AH ポリマーは、

(1) アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステルおよび（または）メタクリル酸エステルなどのモノマーからえられるホモポリマーまたはコポリマー、

(2) (1) のモノマーおよび (1) のモノマーと共重合可能なモノマーからえられるコポリマー、あるいは

(3) (1) または (2) のポリマーの部分加水分解物をそれらのアクリルアミド単位、メタクリルアミド単位、アクリル酸エステル単位および（または）メタクリル酸エステル単位に対して 0.1～30 倍モル量のヒドラジンヒドレートと加熱反応させることによりえられる。これらの製造法については特開昭 55-144004 号公報に詳細に開示されている。

また AH ポリマーは、(1) のモノマーと共重合可能なモノマーからえられるモノマー単位（前記

一般式 (I) において B で表わされるモノマー単位）がヒドラジンヒドレートとの反応によつて官能基変換してしまつたもの（たとえば B が酢酸ビニル単位を表わすとき、アセトキシ基 (-OAc) がヒドラジンヒドレートによつて加水分解され水酸基 (-OH) となつたもの）であつても、あるいはヒドラジド化工程によつてポリマー分子内またはポリマー分子間でヒドラジド基、エステル基またはアミド基とヒドラジド基とが一部架橋してしまつたものであつてもよく、AH ポリマーが水溶性である限り本発明に使用しうる。

AH ポリマーは、その固有粘度 (η)（水溶液中で測定、以下同様）が通常 0.4～28、好ましくは 1～18 の範囲であり、またその水性液濃度が 2～50%（重量%、以下同様）であるものがその取り扱い上望ましい。その固有粘度および（または）濃度が前記の範囲外にあるときは、多孔性の固形物がえられがたく、好ましくない。本発明に用いる AH ポリマーの水性液は、一旦単離した AH ポリマーを水中に加えた不均一液で

あつてもよいし、また製造時にえられる反応液（AH ポリマーを含有する反応水溶液）であつてもよい。

本発明に用いる AH ポリマーのモノマー単位 A を与えるアクリル酸エステルとしては、たとえばアクリル酸のメチルエステル、エチルエステル、ブチルエステル、2-エチルヘキシルエステルなどがあげられ、またメタクリル酸エステルとしては、たとえばメタクリル酸のメチルエステル、エチルエステル、ブチルエステルなどがあげられる。また AH ポリマーのモノマー単位 B を与えるモノマーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル、無水マレイン酸などがあげられる。

本発明の特徴は AH ポリマーの水性液に、水溶性アルコールと水溶性アルカリ土類金属無機塩とを添加し、系全体を均一に混合溶解してえられる押出均一溶液を細口を通してその固化温度よりも低い温度の水溶性アルコール中へ押出す

ことにある。押出均一溶液中の水溶性アルコールの重量 (P とする) としては、AH ポリマーがもはや溶解しなくなるときの水溶性アルコールの限界重量を Q としたとき、 $Q > P \geq \frac{1}{4}Q$ となる範囲が採用される。 $Q \leq P$ であるときは AH ポリマーが析出して不均一となるため、均一な押出しが困難となり、また $P < \frac{1}{4}Q$ であるときは押出してえられる繊維状固形物の空隙が少なくなるためか、溶解性がわるくなる。また水溶性アルコールとともに押出均一溶液の中に加えられ水溶性アルカリ土類金属無機塩のモル量 (R とする) としては、特開昭 52-85785 号公報に開示されているように、アルカリ土類金属無機塩（たとえば塩化カルシウム）が AH ポリマー中の 4 個のヒドラジド基に対して 1 分子の割合でキレート形成するものと考えられるため、AH ポリマーが有するヒドラジド基のモル量を H としたとき理論的には $\frac{1}{4}H$ 以下でよいが、不均一系にならないかぎりには後述する塩析効果があるためそれ以上加えてもよい。通常 R は 5H 未満で使用され、

特開昭58-69232(4)

5H以上になると均一液とすることが困難になる
ばあいが多い。

押出均一溶液が加えられる側の水溶性アルコールの量は、押出し完了後の水（AHポリマーの製造時にえられる反応液であるばあい、水とヒドラジンヒドレート）の割合が50%（重量%、以下同様）以下の範囲の量とするのが好ましく、その温度としては押出均一溶液の固化温度以下の温度、好ましくは押出均一溶液が加えられたのちの水溶性液の温度が20℃以下になる温度が必要である。水または水とヒドラジンヒドレートの割合が50%より大きくなると、細口を通して押出されるAHポリマーの押出均一溶液が温度低下により一旦繊維状固形物となつたのち、互いに付着し合つて繊維状物が融合したような状態の固形物となつてしまい、所望の水溶性をうるができなくなる。また押出均一溶液が加えられる側の水溶性アルコールの温度が押出均一溶液の固化温度よりも高いと、水溶性アルコール中であつても固化しないばあいがあり、好ま

し、バリウム、ストロンチウム、ベリリウムなどのハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩などがあげられるが、なかんづく塩化カルシウムが好ましい。

本発明によれば、AHポリマーの水溶性液に水溶性アルコールと水溶性アルカリ土類金属無機塩とを、前記特定の範囲になるように添加し、均一溶液としたものが、その固化温度以下の水溶性アルコール中に細口を通じて押出されることにより、押出した形状のまま固形化し、その形状を保持したまま、内部に含有する水およびヒドラジンヒドレートが押出均一溶液の加えられる側の水溶性アルコール中に押出されるので、それによりえられる繊維状固形物は、乾燥後には発泡体のごとく多くの空隙を内部に有するきわめて溶解性にすぐれた乾燥状態で分離される。なお固形物は乾燥しない状態であつても、十分な溶解性を発現するが、前述したゲル化の問題やアルコール類（たとえばメタノール）が有毒であることなどから、乾燥したものの方が好まし

しくない。

本発明に用いるAHポリマーを含有する押出均一溶液には、前述の水溶性アルカリ土類金属無機塩のほか塩析効果を発現させる物質としてアルカリ金属無機塩または水溶性無機アンモニウム塩などを含有させることもできるが、それらの物質を用いるとえられる繊維状固形物を再度溶解させるときの溶解性が低下するので、多量に使用することは好ましくない。塩析効果を発現させるために、水溶性アルカリ土類金属無機塩、水溶性アルカリ金属無機塩および水溶性無機アンモニウム塩などを、押出均一溶液が加えられる側の水溶性アルコール中に添加しておくこともできる。

本発明に用いる水溶性アルコールとしては、たとえばメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどがあげられるが、えられるAHポリマーの繊維状固形物の乾燥をより効率よく行なうためにはメタノールがもつとも好ましい。また本発明に用いる水溶性アルカリ土類金属無機塩としては、たとえばカルシウ

い。分離、乾燥の方法にはとくに限定はない。

また細口を通じて押出す際の細口の形状にはとくに限定がなく、そのためえられる固形物の形状も種々のものとしてすることができる。その具体例をあげると、繊維状（ワイヤ状）、柱状、薄板状、顆粒状などがあげられる。AHポリマーの押出し均一溶液の注入方法としては、注入口（細口）を水溶性アルコール中に直接つけて行なう方法または注入口を水溶性アルコールから離して行なう方法（たとえば滴下など）があるが、いずれによつてもよい。

えられる固形物は乾燥後粉砕して用いてもよいが、そのばあいそれらの粉砕物は少なくとも50メッシュを通過しない程度の粗さを有し、かつ比重が0.4以下である必要がある。

つぎに参考例および実施例をあげて本発明をより詳細に説明するが、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の参考例1～4はアクリル酸ヒドラジド系高分子化合物の製造例を示すものである。また多は

特記しない限り重量%であり、部は重量部である。

参考例 1

2ℓの4ツ口フラスコに平均分子量約2,000,000のポリアクリルアミドの10%水溶液1kgと80%ヒドラジンヒドレート水溶液50gを加え、攪拌しながら65℃で8時間反応させた。反応終了後、えられた粘稠水性液の一部をとり、約20倍容量のメタノール中に注いで白色沈殿物をえた。このものを戸取し、メタノールを用いる再沈殿法によつて精製したのち、60℃で減圧乾燥した。えられた高分子化合物(以下、P₁という)におけるアクリル酸ヒドラジド単位の含有率は80%であつた(ヨウ素滴定法による、以下同様)。

参考例 2

2ℓの4ツ口フラスコに平均分子量約200,000のポリアクリルアミドの20%水溶液100gと80%ヒドラジンヒドレート水溶液100gを加え攪拌しながら65℃で5時間反応させた。えられた粘稠水性液の一部をとり、約2ℓのメタノール中に

から55℃で15時間反応させた。反応終了後、えられた粘稠水性液の一部をとり、約20倍容量のメタノール中に注いで白色沈殿物をえた。このものを戸取し、メタノールを用いる再沈殿法によつて精製したのち、60℃で減圧乾燥した。えられた高分子化合物(以下、P₂という)におけるアクリル酸ヒドラジド単位の含有率は87%であつた。

実施例 1

P₁を約10%含有する参考例1の未処理の水溶性液(ヒドラジンヒドレート含有量約2.5%)100部に65℃で攪拌しながらメタノール53部を加え、生成するポリマー沈殿を溶解させたのち、さらに塩化カルシウム0.15部を加えて溶解させた。えられた均一溶液の固化温度は38℃であつた。この均一溶液を直径1mmの円形細口より、0.2kg/cm²の加圧下で5℃に冷却したメタノール173部中に押出し、互いに付着し合わない繊維状固形物をえた。このものをそのまま15時間静置して固形物中の水分およびヒドラジンヒドラー

特開昭58-69232(5)

注いで白色沈殿をえた。このものを戸取し、メタノールを用いる再沈殿法によつて精製したのち、60℃で減圧乾燥した。えられた高分子化合物(以下、P₂という)におけるアクリル酸ヒドラジド単位の含有率は55%であつた。

参考例 3

2ℓの4ツ口フラスコに平均分子量約40,000のポリアクリルアミドの40%水溶液1kgと80%ヒドラジンヒドレート水溶液400gを加え、攪拌しながら55℃で10時間反応させた。えられた粘稠水性液の一部をとり、約20倍容量のメタノール中に注いで白色沈殿物をえた。このものを戸取し、メタノールを用いる再沈殿法により精製したのち、60℃で減圧乾燥した。えられた高分子化合物(以下、P₃という)におけるアクリル酸ヒドラジド単位の含有率は78%であつた。

参考例 4

2ℓの4ツ口フラスコに平均分子量約450,000のポリアクリル酸メチル50gおよび40%ヒドラジンヒドレート水溶液1kgを加え、攪拌しな

とを抽出したのち、メタノール中から取り出し、ついで60℃で減圧乾燥した。この繊維状の固形物をローラーで加圧することにより粉碎し、見掛け比重0.12の糸片状とした。

このP₁の糸片状物10部を室温で水190部に一度に添加し、スクリー式攪拌機で攪拌したところ、まったくまま粉状とならず、10分間後には完全に溶解した。

実施例 2

P₂を約20%含有する参考例2の未処理水性液(ヒドラジンヒドレート含有量約6.9%)100部に65℃で攪拌しながらメタノール70部を加え、生成するポリマー沈殿を溶解させたのち、さらに塩化カルシウム0.75部を加え、溶解させた。えられた均一溶液の固化温度は36℃であつた。この均一溶液の温度を50℃とし、その温度を保持したまま5℃のメタノール70部中へ、直径1mmの円形の細口を通して0.5kg/cm²の加圧下で押出し、付着し合わない繊維状の固形物をえた。この固形物を取り出し、メタノール70部中に5

時間浸漬して固形物中の水分およびヒドラジン⁽³⁰⁾ヒドラー⁽³⁰⁾トを抽出したのち、そのままスクリー式攪拌機で混合し、糸片状物とした。この糸片状物はメタノール中から取り出し、60°で減圧乾燥したところ、見掛け比重0.16であつた。

このP₂の糸片状物10部を室温で水190部に一度に添加し、スクリー式攪拌機で攪拌したところ、まったくまみ粉状とならず、10分間後には完全に溶解した。

実施例 3

P₃を約40%含有する参考例3の未処理水性液(ヒドラジンヒドラー含有量約7.4%)100部に55°で攪拌しながらメタノール70部を加え、その結果生成するポリマーの沈殿を溶解したのち、さらに塩化カルシウム1部を加えて溶解させた。えられた均一溶液の固化温度は38°であつた。この均一溶液を、5°に冷却したメタノール140部に、直径1mmの円形細口より0.5kg/cm²の加圧下で押出し、互いに付着し合わない繊維状固形物をえた。このものをそのまま静置

して固形物中の水分およびヒドラジンヒドラーを抽出したのち、スクリー式攪拌機で混合し、糸片状物とした。この糸片状物はメタノール中から取り出し、60°で減圧乾燥したところ、見掛け比重0.08であつた。

このP₄の糸片状物10部を水190部に一度に添加し、スクリー式攪拌機で攪拌したところ、まったくまみ粉状とならず、10分後には完全に溶解した。

特許出願人 大塚化学薬品株式会社

代理人 弁理士 朝日奈 宗太



特開昭58-69232(6)

して固形物中の水分およびヒドラジンヒドラーを抽出したのち、スクリー式攪拌機で混合し、糸片状物とした。この糸片状物はメタノール中から取り出し、60°で減圧乾燥したところ、見掛け比重0.2であつた。

このP₃の糸片状物10部を室温で水190部に一度に添加し、スクリー式攪拌機で攪拌したところ、まったくまみ粉状とならず、10分後には完全に溶解した。

実施例 4

P₄を約5%含有する参考例4の未処理水性液(ヒドラジンヒドラー含有量36%)100部に55°で攪拌しながらメタノール70部を加え、その結果生成するポリマーの沈殿を溶解したのち、さらに塩化カルシウム0.8部を加えて溶解させた。この均一溶液の固化温度は41°であつた。この均一溶液を、5°に冷却したメタノール175部に、直径1mmの円形細口より、0.5kg/cm²の加圧下で押出し、互いに付着し合わない繊維状固形物をえた。このものをそのまま静置

手続補正書(自発)

昭和56年12月21日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1 事件の表示

昭和56年特許願第 168325 号

2 発明の名称

多孔性で溶解性の良好なアクリル酸ヒドラジド系高分子化合物の製造法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市東区豊後町10番地

名称 オフカガヤケン 大塚化学薬品株式会社

代表者 オフカ イサ 大塚 公

4 代理人 〒540

住所 大阪市東区京橋3丁目60番地 北川ビル

氏名 (6522) 弁理士 朝日奈 宗太

電話 (06) 943-8922 (代)

特開昭58-69232(7)

5 補正の対象

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄
- (2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

補正された特許請求の範囲

「1 一般式(I):

6 補正の内容

- (1) 明細書の「特許請求の範囲」を別紙「補正された特許請求の範囲」のとおり補正する。
- (2) 明細書8頁末行の「加えた不均一液」を「溶解した均一液」と補正する。
- (8) 明細書12頁下から5行の「エチレングリコールなど」を「エチレングリコールまたはそれらの水溶液など」と補正する。
- (4) 明細書15頁下から8行の「30」を「20」と補正する。
- (6) 明細書15頁下から4行の「100g」を「1kg」と補正する。
- (8) 明細書15頁末行の「2l」を「20倍容量」と補正する。

7 添付書類の目録

- (1) 補正された特許請求の範囲

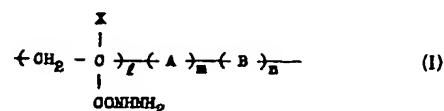
1 通

水溶性アルコールと水溶性アルカリ土類金属無機塩とを添加し溶解してえられる押出均一溶液を、その固化温度よりも低い温度の水溶性アルコール中に、細口を通じて押出して固化させることを特徴とし、そののち固化物を分離、乾燥することよりなる多孔性で溶解性の良好なアクリル酸ヒドラジド系高分子化合物の製造法。

- 2 押出均一溶液中の水溶性アルコールの重量をPとし、アクリル酸ヒドラジド系高分子化合物がもはや前記水性液中で溶解しなくなる時の水溶性アルコールの限界重量をQとしたとき、 $Q > P \geq \frac{1}{4}Q$ となる範囲の重量で水溶性アルコールが用いられる特許請求の範囲第1項記載の製造法。

- 3 前記水溶性アルコールがメタノールである特許請求の範囲第1項または第2項記載の製造法。

- 4 前記水溶性アルカリ土類金属無機塩がアルカリ土類金属のハロゲン化物である特許請求



(式中、Xは水素原子またはメチル基を表わし、Aはアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、それらの加水分解生成物およびそれらの加水分解生成物無機塩よりなる群から選ばれたモノマー単位を表わし、Bはアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルと共重合可能なA以外のモノマー単位を表わし、 l, m および n は

$$0 \text{ モル\%} < l \leq 100 \text{ モル\%}$$

$$l + m + n = 100 \text{ モル\%}$$

の関係にある)で表わされるアクリル酸ヒドラジド系高分子化合物を含有する水性液に、

の範囲第1項、第2項または第3項記載の製造法。」

以 上